


**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 5 :</b>  <b>C05G 3/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 93/04017</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 4. März 1993 (04.03.93)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE92/00697 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 18. August 1992 (18.08.92)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 41 27 459.8                      20. August 1991 (20.08.91)     DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> AGLU-KON SPEZIALDÜNGER GMBH [DE/DE]; Postfach 190 343, Heerdtter Landstrasse 199, D-4000 Düsseldorf 11 (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> BÜRGER, Horst [DE/DE]; In der Schindskaule 9, D-5000 Köln 90 (DE). JASCHKOWITZ, Michael [DE/DE]; Buchenstr. 20a, D-4154 Tönisvorst 1 (DE). KLOTH, Bernhard [DE/DE]; Schirmerstr. 29, D-5000 Köln 30 (DE). KOHL, Wilhelm [DE/DE]; Neusserstr. 74, D-4047 Dormagen 11 (DE). WEGENER, Holger [DE/DE]; Matthiasstr. 16, D-4040 Neuss 1 (DE). WEHR, Peter [DE/DE]; Eupenerstr. 20, D-4000 Düsseldorf 11 (DE).	<b>(74) Anwalt:</b> SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT; Gewerblicher Rechtsschutz, Postfach 65 03 11, Müllerstrasse 170-178, D-1000 Berlin 65 (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, CA, CS, FI, HU, JP, NO, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF MEMBRANE-COVERED FERTILIZER GRANULES  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MEMBRANUMHÜLLTEN DÜNGEMITTELGRANULATEN  <b>(57) Abstract</b>  <p>Described is a process for the manufacture of membrane-covered fertilizer granules by coating the granules with films of a mixture of a polyisocyanate and a polyol, the coating compound being applied in proportions such that each film has a thickness of 10 to 30 µm, preferably 15 to 20 µm. The granular fertilizer manufactured in this way has the advantage that it initially emphasizes nitrogen release and subsequently potassium release.</p>		
<b>(57) Zusammenfassung</b>  <p>Es wird ein Verfahren zur Herstellung von membranumhüllten Düngemittelgranulaten durch schichtweises Aufbringen eines Gemisches von Polyisocyanat und Polyol beschrieben, bei dem die Beschichtungsmasse in Anteilen so appliziert wird, daß die Schichten jeweils eine Schichtdicke von 10-30 µm, vorzugsweise von 15-20 µm haben. Die so hergestellten Düngemittelgranulate haben den Vorteil einer anfänglichen Stickstoffbetonung und einer späteren Kaliumbetonung.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PT	Portugal
BR	Brasilien	IE	Irland	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei		

## Verfahren zur Herstellung von membranumhüllten Düngemittelgranulaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von membranumhüllten Düngemittelgranulaten zur bedarfsgerechten Pflanzenernährung.

Eine moderne, umweltgerechte und bedarfsbezogene Pflanzenernährung stützt sich heute in steigendem Maße auf Langzeitdünger, die durch chemische Modifikation der Nährstoffe oder durch Umhüllung löslicher Düngemittelgranulate gekennzeichnet sind.

Umhüllte Langzeitdünger werden in zahlreichen Patenten beschrieben. So werden unter anderem als Umhüllungsstoffe Harnstoffformaldehydharze, PE, PP, Alkydharze, Epoxidharze und in neuerer Zeit Polyurethanharze herangezogen (z.B. DE 3 544 451, US 3 264 088, GB 1 011 463, EP 0 275 179, DE 2 834 513, US 3 223 518, NL PS 129 279). Mit den genannten Systemen ist es mehr oder weniger gelungen, die Nährstofffreisetzungen zeitlich zu modifizieren, so daß Freisetzungszeiträume für kürzere oder längere Kulturzeiten realisiert werden können.

Nachteilig bei den bekannten Verfahren ist, daß Parameter für die bedarfsgerechte Pflanzenernährung, wie z. B. Homogenität der Einzelkornbeschichtung, physikalische Belastbarkeit, Frostunempfindlichkeit, bisher nicht oder nur unvollkommen gelöst werden konnten. Vor allem ist es bisher nicht gelungen, aus speziellen Salzmischungen heraus die Einzelnährstofffreisetzung so zu steuern, daß z.B. Kalium gegenüber Stickstoff stärker verzögert freigesetzt wird.

Aufgabe der Erfindung ist es, die bekannten Nachteile zu überwinden. Es wurde nun ein wirtschaftlicher, industrieller Produktionsprozeß gefunden, der es ermöglicht, bei hinreichend hoher Homogenität der Einzelkornbeschichtung ein physikalisch belastbares, frostbeständiges Granulat zu erzeugen, aus dem die Nährstofffreisetzung gezielt verzögert im Sinn der Fick'schen Diffusionsgesetze verläuft.

Eine wesentliche Voraussetzung zur Erzielung hoher mechanischer Belastbarkeit ist die Auswahl eines hoch belastbaren Hüllmaterials, welches wenn es auf dem Düngergranulat appliziert ist, seine mechanischen Eigenschaften voll zur Geltung bringt.

Als geeignet für die erfindungsgemäße Umhüllung hat sich ein lösungsmittel-freies, bei Raumtemperatur verarbeitbares Zweikomponenten-Polyurethanharz-system, welches über Aminkatalyse in sehr kurzen Zeiten aushärtbar ist (vergleiche DE 3544 451), erwiesen.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsprozeß wird in einer Trommel durchge-führt, die mit speziellen Einbauten versehen ist. Zum einen stellen beson-ders geformte Mischschaufeln die Homogenität der Mischung sicher, zum an-deren führen Luftkanäle in das Granulatbett, um dieses intensiv belüften zu können. Die Reaktion erfolgt im geschlossenen System.

Die Granulate für diesen Beschichtungsprozeß müssen weitgehend rund, staub-arm, abriebfest, bruchfest und die darin enthaltenen Nährstoffe weitgehend wasserlöslich sein. Ein enges Kornspektrum der Granulate ist zweckmäßig, wobei der Faktor 3 zwischen den kleinsten und den größten Granulatkörnern ausreichend ist.

In der DE 35 44 451 wird ein Beschichtungsverfahren beschrieben, bei dem bei einer geplanten Granulatbeschichtung von 15 Gew.-% Hülle, bezogen auf das Endprodukt, die Hüllmasse aus Polyisocyanat und Polyol 3 mal in 5 % Portionen bei gleichzeitiger permanenter Katalysatorbegasung mit bei 20 °C anmingsesättigtem Stickstoffgas aufgebracht wird. Das Ergebnis einer derar-tigen Beschichtung führt zu einer Anfangsfreisetzung von bis zu 18 % nach 24 Stunden (Beispiel 1).

Die Freisetzung von Elektrolyten aus kunststoff-umhüllten Düngemitteln in einer wässrigen Lösung wird durch Messung der Leitfähigkeit bestimmt.

Hierzu werden 10,0 g der zu prüfenden Probe in 800 ml Wasser mit einer Leitfähigkeit kleiner als 0,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  gegeben. Bei 25 °C wird das Wasser t Tage mit konstanter Drehzahl von 300 U/min gerührt. Die Veränderung des Salzgehaltes der Lösung nach Ablauf von t Tagen wird konduktometrisch be-stimmt.

Zum Erstellen einer Eichkurve wird die Leitfähigkeit in Lösungen mit 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 und 10,0 g gelöster Probe in 800 ml Wasser Leitfähigkeit in mS/cm gemessen.

Die Abgaberate  $R$  wird dann anhand der Eichkurve bestimmt, wobei sich die mittlere Abgaberate pro Tag  $R_m$  bestimmt durch  $R_{t_2} - R_{t_1} / t_2 - t_1$  mit  $R_{t_1}$  = Abgaberate nach  $t_1$  Tagen und  $R_{t_2}$  = Abgaberate nach  $t_2$  Tagen.

Die Grundfließcharakteristik läßt zwar eine Verzögerung der Nährstofffreisetzung erkennen, gibt aber nicht alle Hinweise für das Vorliegen einer echten Membran. Als Indizien für eine membrangesteuerte Diffusion (Membranfunktion) sind anzusehen:

- a) eine meßbare Membranaktivierungszeit und
- b) die Anwendbarkeit des Fick'schen Diffusionsgesetzes gemäß folgender Differentialgleichung:

$$\frac{dm_i}{dt} = - K \times \frac{i}{n(T)} \times \frac{\Delta c_i(T)}{f(r_i)} \times \frac{F}{D} \times T$$

$m_i$  molare Konzentration des Stoffes i

$t$  Zeit

$K$  Konstante:  $R / (6 \pi N)$   
 R: Gaskonstante  
 N: Loschmidt-Zahl

$n(T)$  Viskosität Membran/Lösung (Stoffeigenschaft der Hülle bei guter Ausführung)

$\Delta c_i(T)$  Konzentrationsgefälle des Stoffes i (Stoffeigenschaft der Kernzusammensetzung)

$f(r_i)$  Geschwindigkeitsfaktor des Teilchens i mit dem Radius r (Stoffeigenschaft der Kernzusammensetzung)

$F$  Membranfläche (Korngrößenverteilung und Oberflächenstruktur der Granulate)

$D$  Membranstärke (aufgebrachte effektive Lackdicke)

$T$  Temperatur in ° Kelvin

Dabei ist die Freisetzung der Nährstoffe in der Zeiteinheit nicht nur von der Gesamtmembranfläche, der Membranstärke und der Temperatur abhängig, sondern im wesentlichen auch vom Konzentrationsunterschied der einzelnen gelösten Stoffe innerhalb der umhüllten Granulate zu der die Granulate umgebenden Lösung.

Überraschend wurde nun gefunden, daß man bei einer besonderen Prozeßführung Granulate erzeugen kann, die in ihrer Freisetzungsscharakteristik alle typischen Merkmale einer membranregulierten Diffusion zeigen. So wurden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren umhüllte Granulate erhalten, die eine meßbare, charakteristische Membranaktivierungszeit aufweisen. Die daran anschließende Nährstofffreisetzung belegt ebenfalls die aktive Trennung der Wirkstoffreserve von der umgebenden Lösung.

Zur Erzeugung dieser vollständigen Membran als Diffusionsregulativ wird das aufzutragende Hüllmaterial bestehend aus Polyisocyanat und Polyol so aufgeteilt, daß Schichtdicken von 10 bis 30 µm, vorzugsweise 15 bis 25 µm, nicht überschritten werden. Das bedeutet bei einem Granulat im Kornspektrum von 2 bis 4 mm und einem Medianwert von 3,0 mm eine aufzubringende Teilmenge von ca. 1 bis 3 %, vornehmlich kleiner gleich 2 % Masse, bezogen auf die Masse der zu beschichtenden Granulate.

Dieser Hüllmassenanteil wird nach einer definierten Verteil- und Verlaufszeit mittels eines hochkonzentrierten Aminnebels als Katalysator spontan zur Reaktion gebracht. Der hoch konzentrierte Aminnebel wird direkt aus unverdünntem Amin airless mit einem Druck von 2 bis 10 bar, vorzugsweise 3 bis 5 bar, bei einem Volumenstrom von 10 bis 30 ml/s erzeugt.

Der hochkonzentrierte Aminnebel ermöglicht es, im Gegensatz zu einer Begasung mit nur einem verdünnten Amin-Luft-Gemisch, gleichzeitig an allen Reaktionsstellen auf die gesamte aufgebrachte Hüllmasse ein so hohes Katalysatorpotential aufzubringen, daß eine gleichzeitige, spontane Aushärtung auf jedem Einzelkorn stattfindet. Dabei wird die äußerst empfindliche Gelphase, die den Übergang darstellt zwischen frei fließender Harzmischung und klebfreier Lackoberfläche, extrem schnell ohne Zerstörung der gerade auszubildenden Lackhülle durchlaufen.

Nach Erreichen der Klebfreiheit wird das Amin durch Be- und Entlüftung vor dem nächsten Hüllmassenauftrag so weit entfernt, daß eine vorzeitige Einleitung der Reaktion vor der nächsten Verteil- und Verlaufsphase unterbunden wird. Diese erfindungsgemäße Trennung der einzelnen Reaktionsphasen ist wesentlich für den dichten Einzelkornmembranaufbau. Ein intermediäres Aneinanderkleben einzelner Körner würde beim Trennen der Körner zu Ribbildung und somit Verletzung der bisher ausgebildeten Oberfläche führen und die Beschichtungsqualität erheblich herabsetzen.

Die Temperatur im Reaktionsbett beeinflusst sowohl Lackverteilung und -verlauf als auch die Reaktionszeit. Es wurde gefunden, daß in einem Temperaturbereich von 25 bis 50 °C, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 40 °C Verlauf und Verteilung durch Viskositätserniedrigung ausreichend beschleunigt sind, ohne daß im gleichem Maße die Reaktionszeit verkürzt wird. Die Katalysatormenge wird unter Beibehaltung des Katalysatorpotentials der erhöhten Temperatur angepaßt, d.h. reduziert. Die Temperaturführung erfolgt durch Variation der Zulufttemperatur abhängig von der freiwerdenden Prozeßwärme.

Die Belüftung nach Eintrag des Aminnebels und entsprechender Reaktionszeit erfolgt vorzugsweise durch Einbringen von Luft direkt in das Innere des Granulatbettes. Durch den dadurch ermöglichten schnellen Gasaustausch wird das Granulatbett von Amin befreit und so für den folgenden Hüllmassenauftrag in optimaler Zeit vorbereitet.

Zur Ausbildung der angestrebten Membranstärke wird der beschriebene Beschichtungsvorgang mehrfach wiederholt. Dabei hat es sich gezeigt, daß bei einer Granulattemperatur von 30 °C zu Beginn des ersten Beschichtungsablaufs, z. B. durch Aufheizen mit Luft mit einer Zulufttemperatur von ca. 80 °C, nach dem dritten Beschichtungsauftrag die Temperatur durch Kühlung mit Zuluft von Raumtemperatur in dem optimalen Temperaturbereich von 30 bis 40 °C gehalten werden kann. Parallel dazu wird die Aminmenge gestaffelt herabgesetzt. So wird z.B. mit Dimethylisopropylamin zum ersten Beschichtungsvorgang 2 - 5 % Masse, bezogen auf applizierte Hüllmasse, eingebracht. Diese kann dann bei den weiteren Beschichtungsschritten bis auf 0,5 % Masse verringert werden.

Ein reproduzierbarer Produktionsvorgang wird sinnvollerweise durch Prozeßkontrolle und -steuerung über eine SPS (speicherprogrammierbare Steuerung) sichergestellt.

#### Beispiel 1

Herstellung membranumhüllter Düngergranulate mit einer Nährstofffreisetzungszeit von 8 Monaten.

450 kg eines Rundgranulates NPK 16-10-20 werden in einer verschließbaren Trommel vorgelegt und durch Durchströmen von auf 80 °C vorgeheizter Luft auf eine Granulattemperatur von 30 °C aufgewärmt. Bei rotierender Trommel wird im ersten Schritt 8,8 kg einer Polyol-Polyisocyanatmischung auf das Granulat aufgetropft und insgesamt 2 min. gemischt.

Anschließend wird ohne weitere Luftzufuhr bei geschlossener Trommel Dimethylisopropylamin airless über zwei Breitstrahlröhen, Durchmesser 0,4 mm, mit einem Druck von etwa 4 bar und einem Volumenstrom von 18,7 ml/s appliziert. Nach 1 min. Wirkzeit wird durch Zuschalten von Zuluft und Abluft gezielt innerhalb von weiteren 4 min. die Aminkonzentration im Granulatbett unter 250 ppm gesenkt.

Die Schrittfolge Harzapplikation, Mischzeit, Aminapplikation, Wirkzeit und Belüftung wird sechsmal durchlaufen, wie aus der nachfolgenden Tabelle zu ersehen ist.

Tabelle

Schritt	Harz	Kat.	Zuluft- Temperatur (°C)	Granulat- Temperatur (°C)
1.	8,8 kg	0,24 kg	80	30
2.	8,8 kg	0,20 kg	80	33
3.	8,8 kg	0,18 kg	80	35
4.	8,8 kg	0,16 kg	80	38
5.	8,8 kg	0,14 kg	20	38
6.	8,8 kg	0,14 kg	20	36
total	52,8 kg	1,06 kg		

Der Beschichtungsprozess mit den Parametern Zuluft- und Granulattemperatur sowie Katalysator-Konzentration ist nochmals in Darstellung Fig. 1 graphisch dargestellt.

Die so hergestellte Harzmembran erfüllt die Bedingungen der zuvor angegebenen Diffusionsgleichung nach Fick.

So ist vor allem eine meßbare Membranaktivierung zu beobachten, die sich besonders bei niedrigen Temperaturen durch eine deutliche Verzögerung des Beginns der Nährstoffabgabe bemerkbar macht, wie aus der Darstellung Fig. 2 zu ersehen ist. In dieser Darstellung wird die nach dem Fick'schen Diffusionsgesetz zu erwartende Temperaturabhängigkeit der kumulativen Nährstofffreisetzung aus dem nach Beispiel 1 hergestellten Granulat gezeigt.

Die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der granulatumgebenden Hüllstärke zeigt die Darstellung Fig. 3. Die in dieser Darstellung gemessenen Granulate wurden wie im Beispiel 1 mit unterschiedlichen Harzmengen hergestellt.

Die Darstellung Fig. 4 zeigt das charakteristische Auflösungsverhalten eines NPK 16-10-20-Düngers anhand der Einzelnährstofflöslichkeiten in einem geschlossenen System unter Simulation von Wassereintritt und Nährstoffabgabe, wie sie im ideal umhüllten Düngerkern zu erwarten wäre.

Die Darstellung Fig. 5 zeigt die realen Verhältnisse der Nährstofffreisetzung des nach Beispiel 1 erfindungsgemäß hergestellten Düngergranulates.

Die Veränderung des NPK-Verhältnisses im Zeitverlauf der Nährstoffabgabe des gemäß Beispiel 1 umhüllten Düngergranulats (Fig. 5) entspricht der theoretischen Erwartung (Fig. 4). Dieser analytische Befund zeigt, daß die im Innenraum des umhüllten Einzelkorns vorliegende gesättigte Lösung nach dem Membrandurchtritt in die Außenlösung zu gleichen Nährstoffverhältnissen führt.

Die Darstellung Fig. 6 zeigt im Vergleich von Einzelkornmessungen des erfindungsgemäßen Granulats A gegenüber einem Vergleichsprodukt B (Osmocote<sup>R</sup>, Fa. Sierra, Heerlen NL) die hohe Homogenität des Produkts aus dem erfindungsgemäßen Herstellungsprozeß (analog Beispiel 1 mit 4 Beschichtungsschritten).

In der Anwendung von umhüllten Langzeitdüngern, die zur Bevorratung von Substraten eingesetzt werden sollen, sind unter Praxisverhältnissen mechanische Einmischung, Lagerfähigkeit bereits bevorrateter Substrate generell, aber auch nicht vorhersehbare Frosteinwirkungen, wichtige kritische Faktoren.

In der Darstellung Fig. 7 ist dargelegt, wie sich das erfindungsgemäß hergestellte Granulat im Vergleich zu anderen umhüllten Produkten (Osmocote<sup>R</sup>, Fa. Sierra, Heerlen NL) während der Lagerung mit und ohne zeitweilige Frosteinwirkung verhält. Während das Vergleichsprodukt nach Frosteinwirkung seine Eigenschaft der verzögerten Nährstofffreisetzung vollständig verloren hat, ist diese Eigenschaft beim erfindungsgemäß hergestellten Granulat nur geringfügig beeinträchtigt.

In der Darstellung Fig. 8 ist dargelegt, wie sich das erfindungsgemäß hergestellte Granulat im Vergleich zu anderen umhüllten Produkten (Vergleichsprodukt wie oben) bezüglich ihrer mechanischen Belastbarkeit bei der Substratherstellung verhält. So wird das Nährstofffreisetzungsverhalten von erfindungsgemäß erzeugten Granulaten auch bei starkem, d.h. mehrmaligem, maschinellem Mischen nur geringfügig erhöht, wogegen das Vergleichsprodukt eine nicht akzeptable direkte Salzfreesetzung aus zerstörten Granulaten zeigt.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von membranumhüllten Düngemittelgranulaten durch schichtweises Aufbringen eines Gemisches von Polyisocyanat und Polyol, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmasse in Anteilen so appliziert wird, daß die Schichten jeweils eine Schichtdicke von 10 - 30 µm, vorzugsweise von 15 - 20 µm haben.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anteilig auf-gebrachten Hüllmengen jeweils separat mit flüssig vernebeltem Amin einzeln ausgehärtet werden
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach jeder Schichtaushärtung die Aminkonzentration auf einen nicht katalytisch wirksamen Pegel abgesenkt wird, bevor die nächste Schicht aufgetragen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung in einem Temperaturbereich von 25 bis 50 °C, vorzugsweise 30 bis 40 °C durchgeführt wird.
5. Anwendung von nach Ansprüchen 1 bis 4 hergestellten Düngemittelgranulaten zur spezifischen Pflanzenernährung aus einem einheitlichen Düngergrenulat mit anfänglicher Stickstoffbetonung und späterer Kaliumbetonung aus der verfügbaren Nährstoffrelation.
6. Anwendung von nach Ansprüchen 1 bis 4 hergestellten Düngemittelgranulaten in Kombination mit anderen oder gleichartigen Düngern als Mischprodukte.

Fig. 1

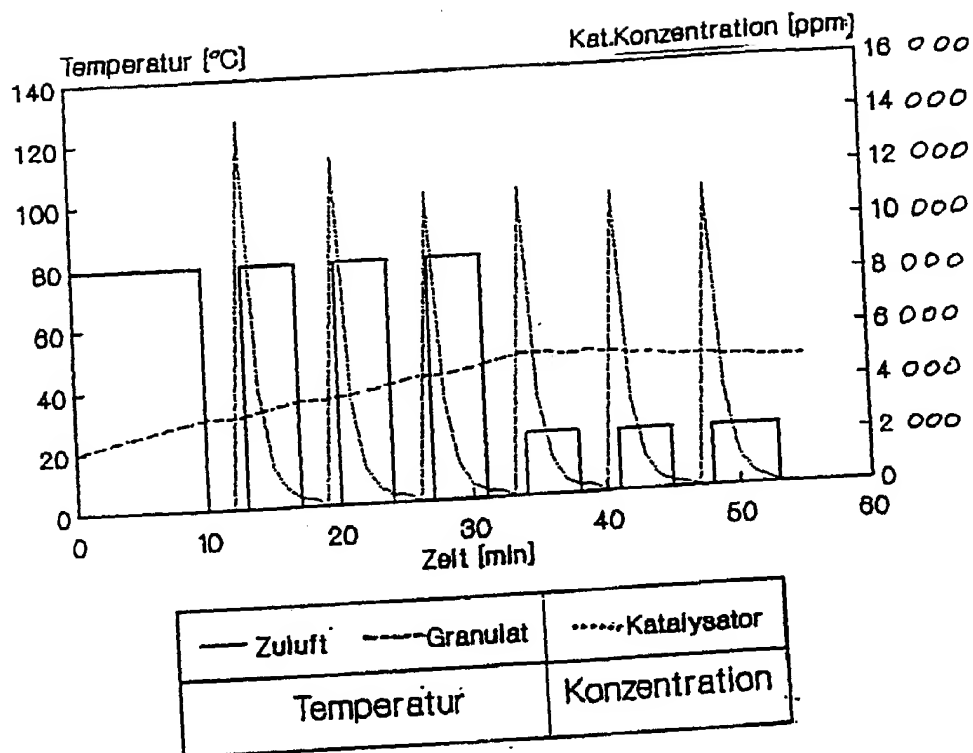


Fig. 2

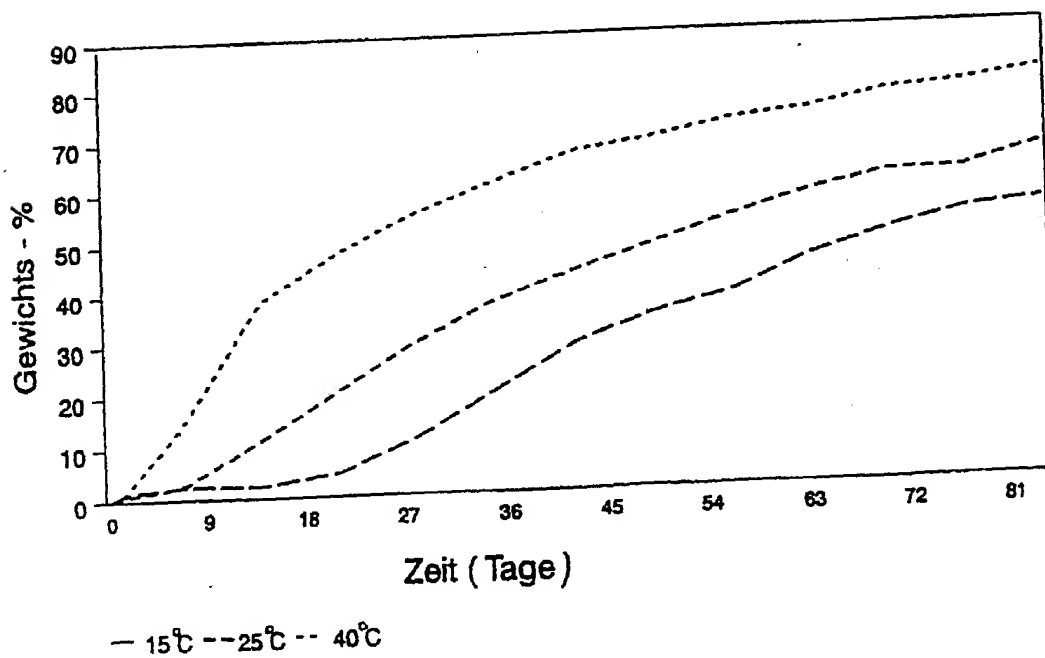
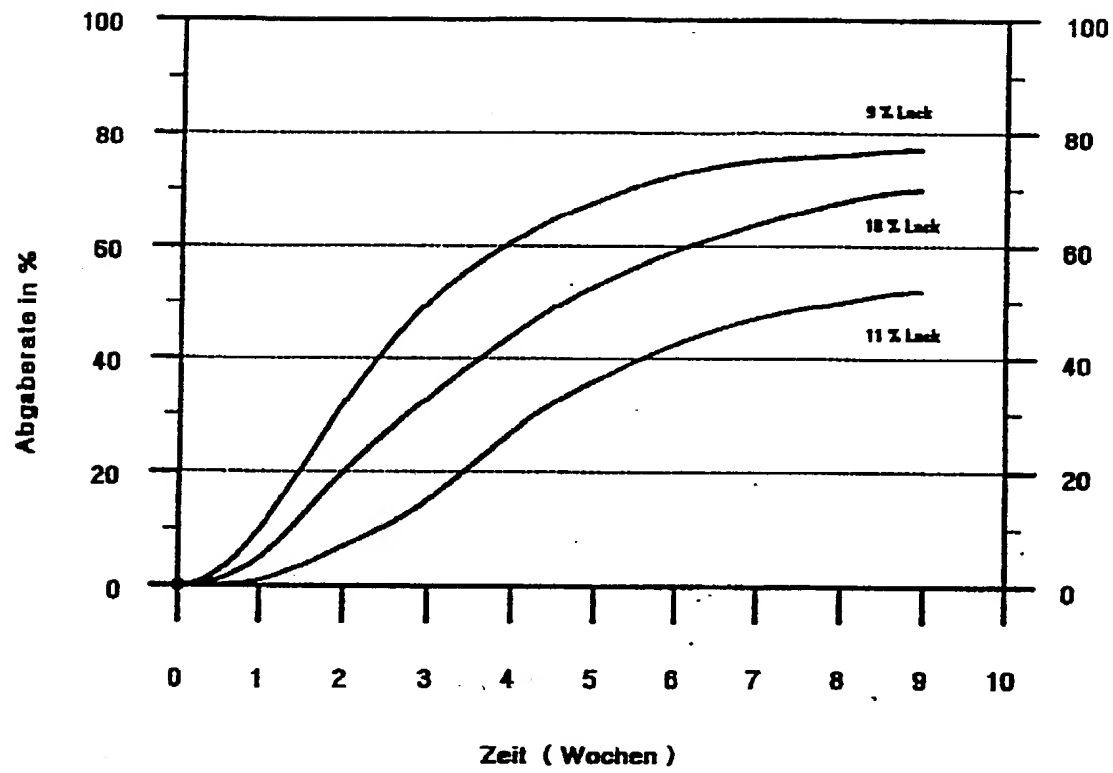


Fig. 3



3/6

Fig. 4

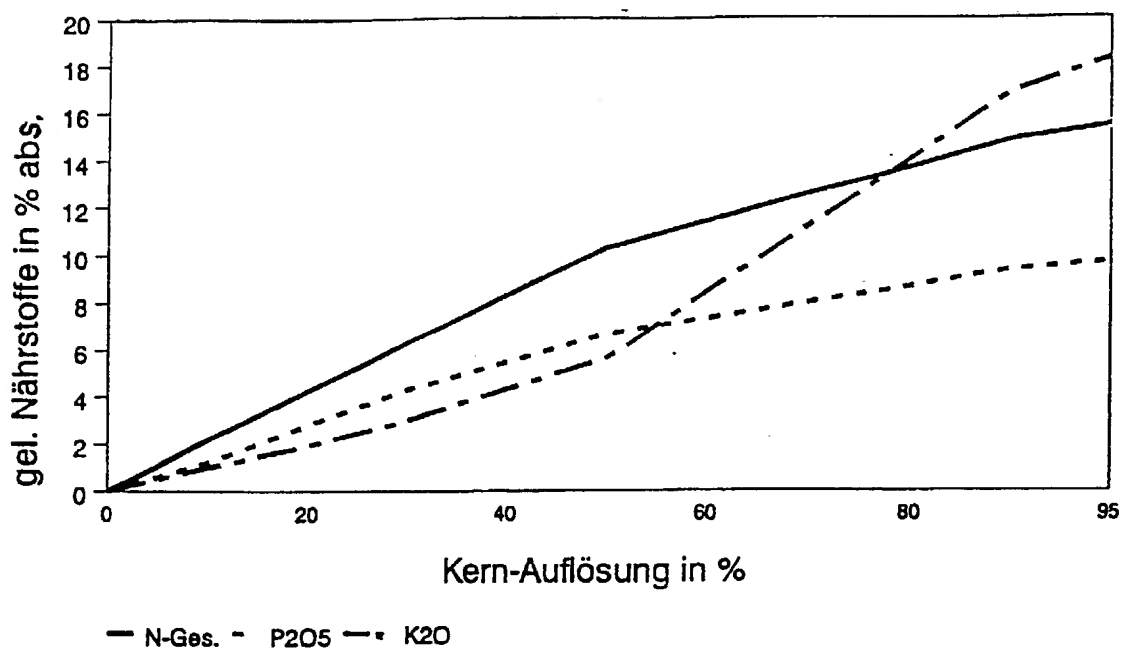
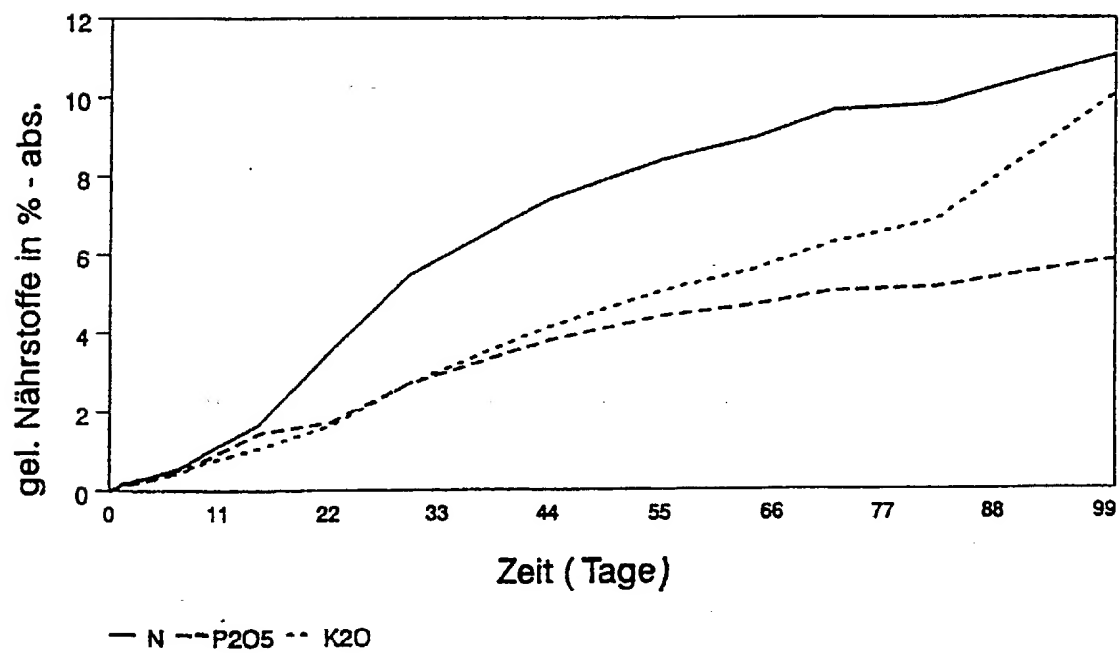


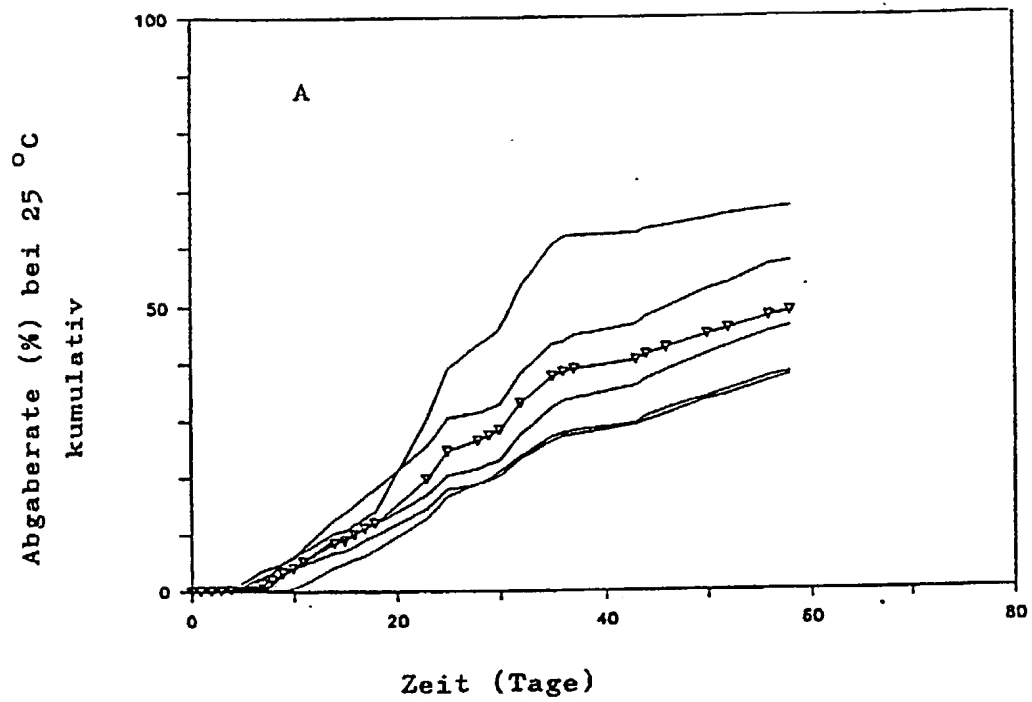
Fig. 5



ERSATZBLATT

Fig. 6

4/6



▽ ▽ Mittelwerte

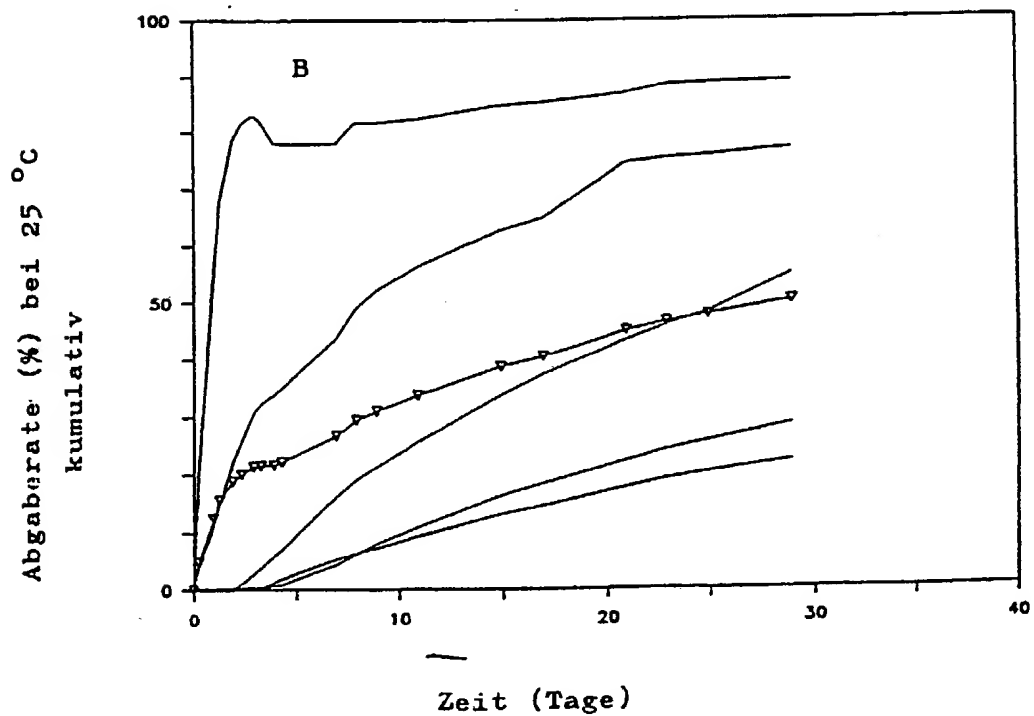
**ERSATZBLATT**

Fig. 7

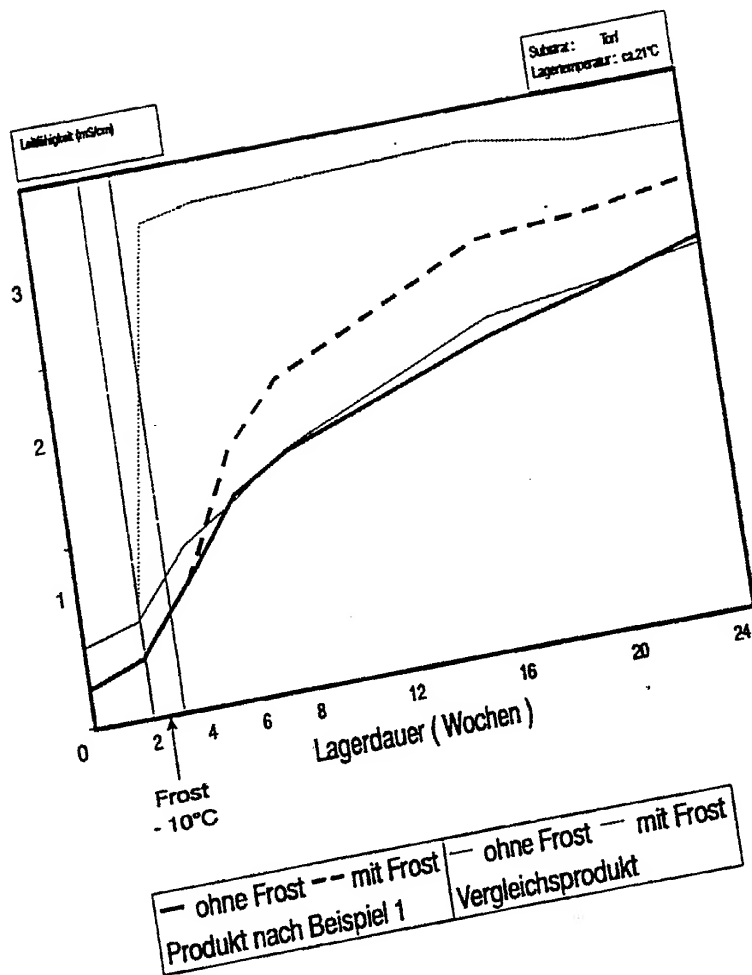
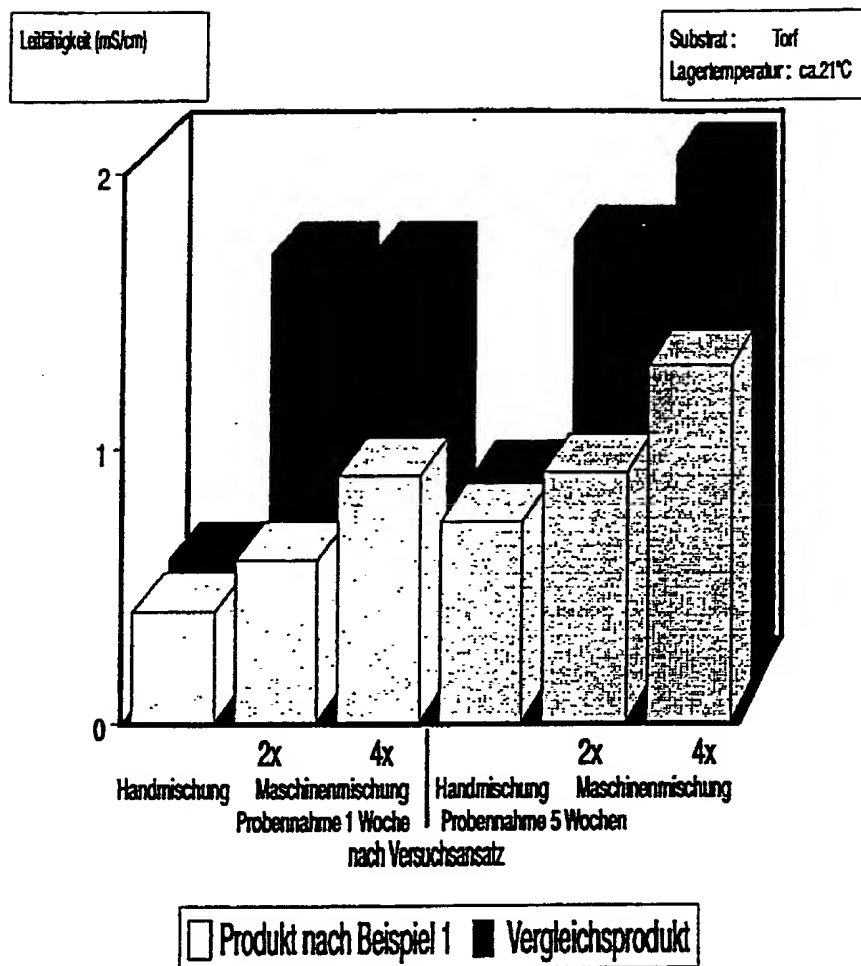


Fig. 8



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 92/00697

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>5</sup> C05G3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>5</sup> C05G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,3 544 451 (KÜGLER, HUBERT) 15 January 1987 see claims 1,2 see page 2, line 56 - page 4, line 48 see example 1	1,4,6
A	US,A,4 711 659 (MOORE, WILLIAM P.) 8 December 1987 see claims 1,2,7 see column 3, line 8 - line 50	1,2,5,6
A	US,A,3 264 089 (HANSEN, LOUIS I.) 2 August 1966 cited in the application see claims 1,2,4,5 see example 1	1,2,5,6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 October 1992 (02.10.92)

Date of mailing of the international search report

29 October 1992 (29.10.92)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. DE 9200697  
SA 63517

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 02/10/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3544451	15-01-87	EP-A- 0230601	05-08-87
		JP-A- 62144784	27-06-87
		US-A- 4772490	20-09-88
<hr/>			
US-A-4711659	08-12-87	AU-B- 594605	08-03-90
		AU-A- 7850287	08-03-88
		DE-A- 3774695	02-01-92
		EP-A, B 0282513	21-09-88
		EP-A- 0399567	28-11-90
		JP-T- 1500661	09-03-89
		US-A- 4804403	14-02-89
		WO-A- 8801132	25-02-88
<hr/>			
US-A-3264089		None	
<hr/>			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 92/00697

## I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)<sup>6</sup>

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C05G3/00

## II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff <sup>7</sup>

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C05G

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>

## III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup>

Art. <sup>10</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	DE,A,3 544 451 (KÖGLER, HUBERT) 15. Januar 1987 siehe Ansprüche 1,2 siehe Seite 2, Zeile 56 - Seite 4, Zeile 48 siehe Beispiel 1	1,4,6
A	US,A,4 711 659 (MOORE, WILLIAM P.) 8. Dezember 1987 siehe Ansprüche 1,2,7 siehe Spalte 3, Zeile 8 - Zeile 50	1,2,5,6
A	US,A,3 264 089 (HANSEN, LOUIS I.) 2. August 1966 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2,4,5 siehe Beispiel 1	1,2,5,6

<sup>9</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup>:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

## IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts
02. OKTOBER 1992	29. 10. 92
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPÄISCHES PATENTAMT	RODRIGUEZ FONTAO M. <i>[Signature]</i>

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

DE 9200697  
SA 63517

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02/10/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-3544451	15-01-87	EP-A- 0230601	05-08-87
		JP-A- 62144784	27-06-87
		US-A- 4772490	20-09-88
US-A-4711659	08-12-87	AU-B- 594605	08-03-90
		AU-A- 7850287	08-03-88
		DE-A- 3774695	02-01-92
		EP-A, B 0282513	21-09-88
		EP-A- 0399567	28-11-90
		JP-T- 1500661	09-03-89
		US-A- 4804403	14-02-89
		WO-A- 8801132	25-02-88
US-A-3264089		Keine	

EPO FORM P0073